

DERWENT-ACC-NO: 1993-306187
DERWENT-WEEK: 199339
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Magnetic recording medium with good over-writing ability etc. - has upper magnetic layer no more than 0.5 micron thick plate contg. hexagonal planar particle magnetic powder with lower layer of highly permeable material

PATENT-ASSIGNEE: KONICA CORP[KONS]

PRIORITY-DATA: 1992JP-0019190 (February 4, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
JP 05217145 A	August 27, 1993	N/A
010	G11B 005/70	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP05217145A	N/A	1992JP-0019190
February 4, 1992		

INT-CL (IPC): G11B005/70

ABSTRACTED-PUB-NO: JP05217145A

BASIC-ABSTRACT: The medium has (1) an upper magnetic layer of 0.5 micron or less thick comprising hexagonal system platel magnetic powder and (2) lower magnetic layer comprising high permeability material.

ADVANTAGE - Electromagnetic property in high frequency range, overwriting property and weather resistance are good.

In an example, lower magnetic layer comprising 100 pts.wt. Fe-Si-Al Sendust alloy powder (40 A/m Hc, 200 H/m ui, 0.1 um dia.), 1 pt.wt. vinyl chloride resin, 4 pts.wt. metal-sulphonate salt contg. polyurethane

resin, 50 pts.wt.
MEK, 50 pts.wt. toluene, 50 pts.wt. cyclohexanone was
coated in a thickness of
2.6 um on PET film. An upper magnetic layer comprising 100
pts.wt. Co-Ti
substituted Ba-ferrite magnetic powder (40 m²/g BET, 1200
Oe Hc, 3.5 average
plate ratio, 65 emu/g sat. magnetisation), 5 pts.wt.
vinylchloride resin, 5
pts.wt. metal-sulphonate salt contg. polyurethane resin, 5
pts.wt. Cr₂O₃,
solvent and 5 pts.wt. polyisocyanate, etc., was coated on
the lower layer using
a wet-on-wet method. The coated film was calendered and
slit into magnetic
tape.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.2/2

TITLE-TERMS:

MAGNETIC RECORD MEDIUM WRITING ABILITY UPPER MAGNETIC LAYER
NO MORE MICRON
THICK PLATE CONTAIN HEXAGON PLANE PARTICLE MAGNETIC POWDER
LOWER LAYER HIGH
PERMEABLE MATERIAL

DERWENT-CLASS: A85 G02 L03 T03 V02

CPI-CODES: A12-E08A; A12-E08A1; G02-A05B; L03-B05D1;

EPI-CODES: T03-A01A6; T03-A01C3; V02-B01;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

017 ; R00338 G0544 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69
D82 Cl 7A ;

H0000 ; H0011*R ; P1796 P1809

Polymer Index [1.2]

017 ; D61*R F62 Gm ; P1592*R F77

Polymer Index [1.3]

017 ; Q9999 Q6791 ; Q9999 Q8877*R Q8855 ; K9574 K9483 ;
K9676*R

; Q9999 Q8899*R Q8877 Q8855 ; B9999 B4728 B4568 ; ND01

Polymer Index [2.1]

017 ; P0884 P0839 H0293 F41 ; S9999 S1285*R

Polymer Index [2.2]

017 ; Q9999 Q8877*R Q8855 ; K9574 K9483 ; K9676*R ;

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-217145

(43)公開日 平成5年(1993)8月27日

(51)Int.Cl.⁵

G 1 1 B 5/70

識別記号

庁内整理番号

7215-5D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7(全 10 頁)

(21)出願番号 特願平4-19190

(22)出願日 平成4年(1992)2月4日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 小山 ▲昇▼

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72)発明者 竹田 克之

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72)発明者 清水 雄二

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(74)代理人 弁理士 福村 直樹

最終頁に続く

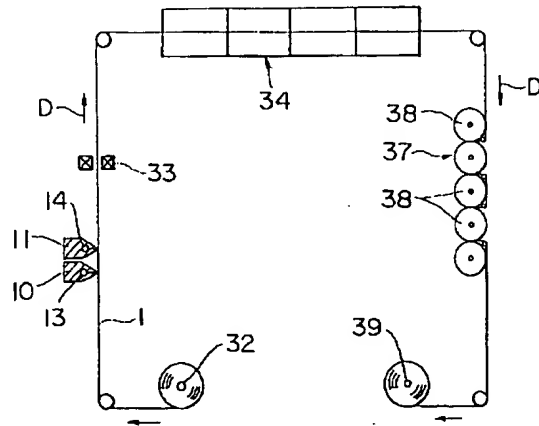
(54)【発明の名称】 磁気記録媒体

(57)【要約】

【目的】 この発明の目的は、高域特性に優れ、信号の重ね書き(オーバーライト)特性の良好な、耐候性にも優れた磁気記録媒体を提供することである。

【構成】 この発明の磁気記録媒体は、最上層が、六方晶板状粉を含有すると共にその層厚が $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、最上層に隣接する層が高透磁率材料を含有する層からなることを特徴とする。

【効果】 この発明によると、高域特性に優れ、信号の重ね書き(オーバーライト)特性の良好な、耐候性にも優れた磁気記録媒体を提供することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体上に複数の層を有する磁気記録媒体において、最上層の磁性層が主成分として六方晶の板状磁性粉を含有すると共にその層厚が $0.8\mu\text{m}$ 以下であり、最上層以外の少なくとも一層に高透磁率材料を含有することを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 前記高透磁率材料の保磁力 H_c が $0 < H_c \leq 1.0 \times 10^4$ [A/m]である前記請求項1に記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 前記高透磁率材料が金属軟質磁性材料である前記請求項1に記載の磁気記録媒体。

【請求項4】 前記高透磁率材料が酸化物軟質磁性材料である前記請求項1に記載の磁気記録媒体。

【請求項5】 前記高透磁率材料を含有する層が最上層の磁性層に隣接してなる前記請求項1に記載の磁気記録媒体。

【請求項6】 前記最上層の層厚が $0.5\mu\text{m}$ 以下である前記請求項1に記載の磁気記録媒体。

【請求項7】 前記下層が湿潤状態にあるときに最上層が設けられてなる前記請求項1に記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は磁気記録媒体に関し、さらに詳しくは、高域特性に優れ、信号の重ね書き特性の良好な、しかも耐候性（耐腐食性）にも良好な磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】従来の磁気記録媒体は、強磁性体粉を含有する磁性を含有する磁性層を、非磁性支持体上に形成しているが、板状の六方晶フェライト系の強磁性粉末を用いた磁気記録媒体では短波長の高周波側の出力が高くなると言われている（特開昭57-195329号、特開昭60-223018号公報参照）。また、下層に針状強磁性粉末を含む磁性層を有し、上層に六方晶系強磁性粉を含有する磁気記録媒体（特開平63-128324号公報等）もある。更に、下層に非磁性粉末を含む層を設け、上層に強磁性粉末を含んだ磁気記録媒体の提案もある（特開昭63-187418号公報参照）。

【0003】しかしながら、単に六方晶フェライト系の磁気記録媒体では、高域、特に高密度記録（デジタル記録）においては、まだ十分な特性の向上は困難であり、また下層に非磁性層を設けた場合でも高域での特性向上は見込まれていない。

【0004】一方、下層に磁性層を設けると、下層の残留磁化により再生時に、再生信号の波形の歪みが起こる（波形間干渉）。その結果、出力ピーク値の低下とピーク位置のずれが生じ、エラーレート等の増加が発生する。

【0005】また更に、下層に残留磁化が存在すると再

記録する信号が記録されにくくなる、所謂オーバーライト特性の劣化が発生する。

【0006】高密度記録（デジタル記録）用に蒸着テープ等が有望とされているが、耐腐食性等における特性が悪いので実用には問題を生じる可能性がある。

【0007】この発明の目的は、高域特性に優れ、しかも信号の重ね書き（オーバーライト）特性の良好な、耐候性（耐腐食性）も良好な磁気記録媒体を提供することにある。

【0008】

【前記課題を解決するための手段】前記課題を解決するためにこの発明者らが研究したところ、垂直方向に磁化容易軸を有する板状六方晶フェライトを最上層に設けると共に、下層として高透磁率材料を含有した層を設けることにより、磁束が隣接する逆向きの磁化との間に磁路を作り、馬蹄形のループを形成することにより、それぞれの磁化が安定に存在し、出力の向上することを見だし、又、信号の重ね書きにおいても下層の高透磁率材料を含有した層は何ら悪影響を及ぼさないことを見だし、さらには、板状六方晶フェライト粉は耐腐食性に優れているので信頼性の高い磁気記録媒体を得ることができることを見出して、この発明に到達した。

【0009】すなわち、前記目的を達成するための請求項1に記載の発明は、非磁性支持体上に複数の層を有する磁気記録媒体において、最上層の磁性層が主成分として六方晶の板状磁性粉を含有すると共にその層厚が $0.8\mu\text{m}$ 以下であり、最上層以外の少なくとも一層に高透磁率材料を含有することを特徴とする磁気記録媒体であり、請求項2に記載の発明は、前記高透磁率材料の保磁力 H_c が $0 < H_c \leq 1.0 \times 10^4$ [A/m]である前記請求項1に記載の磁気記録媒体であり、請求項3に記載の発明は、前記高透磁率材料が金属軟質磁性材料である前記請求項1に記載の磁気記録媒体であり、請求項4に記載の発明は、前記高透磁率材料が酸化物軟質磁性材料である前記請求項1に記載の磁気記録媒体であり、請求項5に記載の発明は、前記高透磁率材料を含有する層が最上層の磁性層に隣接してなる前記請求項1に記載の磁気記録媒体であり、請求項6に記載の発明は、前記最上層の層厚が $0.5\mu\text{m}$ 以下である前記請求項1に記載の磁気記録媒体であり、請求項7に記載の発明は、前記下層が湿潤状態にあるときに最上層が設けられてなる前記請求項1に記載の磁気記録媒体である。

【0010】以下にこの発明の磁気記録媒体について詳述する。

ー非磁性支持体ー

前記非磁性支持体を形成する材料としては、たとえばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンー2、6ーナフタレート等のポリエステル類、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、セルローストリアセテート、セルロースダイアセテート等のセルロース誘導体、ポリアミド、

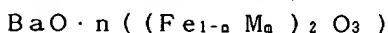
ポリカーボネート等のプラスチックなどを挙げることができる。前記非磁性支持体の形態は特に制限はなく、主にテープ状、フィルム状、シート状、カード状、ディスク状、ドラム状などがある。

【0011】非磁性支持体の厚みには特に制約はないが、たとえばフィルム状やシート状の場合は通常3～100 μ m、好ましくは5～50 μ mであり、ディスクやカード状の場合は30 μ m～10mm程度、ドラム状の場合はレコーダー等に応じて適宜に選択される。なお、この非磁性支持体は単層構造のものであっても多層構造のものであってもよい。また、この非磁性支持体は、たとえばコロナ放電処理等の表面処理を施されたものであってもよい。なお、非磁性支持体上の上記磁性層が設けられていない面（裏面）には、磁気記録媒体の走行性の向上、帯電防止および転写防止などを目的として、バックコート層を設けるのが好ましく、また磁性層と非磁性支持体との間には、下引き層を設けることもできる。

【0012】—最上層の磁性層における磁性粉—
最上層の磁性層は、磁性粉としての六方晶板状粉末と後述するバインダーと後述するその他の成分とを含有する。好ましい六方晶板状粉末としては、Ba-フェライト粉の、Feの一部が少なくともCoおよびZnで置換された平均粒径（六方晶系フェライトの板面の対角線の高さ）400～900Å、板状比（六方晶系フェライトの板面の対角線の長さを板厚で除した値）2.0～10.0、保磁力（Hc）450～1500のBa-フェライトを挙げることができる。

【0013】Ba-フェライト粉は、FeをCoで一部置換することにより、保磁力が適正な値に制御されており、さらにZnで一部置換することにより、Co置換のみでは得られない高い飽和磁化を実現し、高い再生出力を有する電磁変換特性に優れた磁気記録媒体を得ることができる。また、さらにFeの一部をNbで置換することにより、より高い再生出力を有する電磁変換特性に優れた磁気記録媒体を得ることができる。また、本発明に用いられるBa-フェライトは、さらにFeの一部がTi、In、Mn、Cu、Ge、Sn等の遷移金属で置換されていても差支えない。

【0014】なお、この発明に使用するBa-フェライトは次の一般式で表わされる。



〔ただし、 $m > 0.36$ （但し、 $\text{Co} + \text{Zn} = 0.08 \sim 0.3$ 、 $\text{Co}/\text{Zn} = 0.5 \sim 10$ ）であり、 n は5.4～11.0であり、好ましくは5.4～6.0であり、 M は置換金属を表わし、平均個数が3となる2種以上の元素の組合せになる磁性粒子が好ましい。〕

この発明において、Ba-フェライトの平均粒径、板状比、保磁力が前記範囲内にあると好ましいとするその理由は、次のようである。すなわち、平均粒径400Å未満の場合は、磁気記録媒体としたときの再生出力が不

分となり、逆に900Åを越えると、磁気記録媒体としたときの表面平滑性が著しく悪化し、ノイズレベルが高くなりすぎることがあり、また、板状比が2.0未満では、磁気記録媒体としたときに高密度記録に適した垂直配向率が得られず、逆に板状比が6.0を越えると磁気記録媒体としたときの表面平滑性が著しく悪化し、ノイズレベルが高くなりすぎ、さらに、保磁力が350 Oe未満の場合には、記録信号の保持が困難になり、2000 Oeを越えると、ヘッド限界が飽和減少を起こし記録が困難になることがあるからである。

【0015】この発明に用いられるバリウムフェライト磁性粉は、磁気特性である飽和磁化量（ σ_s ）が通常、50emu/g以上であることが望ましい。この飽和磁化量が50emu/g未満であると、電磁変換特性が劣化することがあるからである。さらにこの発明においては、記録の高密度化に応じて、BET法による比表面積が30m²/g以上のBa-フェライト磁性粉を用いることが望ましい。

【0016】この発明に用いられる六方晶系の磁性粉を製造する方法としては、たとえば目的とするBa-フェライトを形成するのに必要な各元素の酸化物、炭酸化物を、たとえばホウ酸のようなガラス形成物質とともに溶解し、得られた融液を急冷してガラスを形成し、ついでこのガラスを所定温度で熱処理して目的とするBa-フェライトの結晶粉を析出させ、最後にガラス成分を熱処理によって除去するという方法のガラス結晶化法その他、共沈-焼成法、水熱合成法、フラックス法、アルコキシド法、プラズマジェット法等が適用可能である。

【0017】この発明においては、この六方晶板状粉の最上層中の含有量は、通常50～99重量%であり、好ましくは60～99重量%である。

【0018】—最上層に隣接する磁性層—

この発明においては、非磁性支持体の上に複数の層が形成されており、最上層以外の少なくとも一層、好ましくは最上層に隣接する層には、高透磁率材料が含有されている。

【0019】この高透磁率材料としては、その保磁力Hcが0<Hc≤1.0×10⁴ [A/m]、好ましくは0<Hc≤5.0×10³ [A/m]である。保磁力が前記範囲内にあると、高透磁率材料として最上層の磁化領域の安定化の効果が発揮される。保磁力が前記範囲を超えると、磁性材料としての特性が発現することにより所望の特性が得られなくなることがあるので好ましくない。

【0020】この発明においては、高透磁率材料として、前記保磁力の範囲内にある材料を適宜に選択するのが好ましい。そのような高透磁率材料としては、例えば、金属軟質磁性材料、酸化物軟質磁性材料等を挙げることができる。

【0021】前記金属軟質磁性材料としては、Fe-S

i合金、Fe-Al合金(Alperm, Alfeno l, Alfer)、パーマロイ(Ni-Fe系二元合金、およびこれにMo、Cu、Crなどを添加した多元系合金)、センダスト(Fe-Si-Al[9.6重量%のSi、5.4%のAl、残りがFeである組成])、Fe-Co合金等を挙げることができる。これらの中でも好ましい金属軟質磁性材料としてはセンダストが好ましい。なお、高透磁率材料としての金属軟質磁性材料としては以上に例示したものに限定されず、その他の金属軟質磁性材料を使用することができる。高透磁率材料は、その一種を単独で使用することもできるし、又その二種以上を併用することもできる。

【0022】前記酸化物軟質磁性材料としては、スピネル型フェライトである $MnFe_2O_4$ 、 Fe_3O_4 、 $CoFe_2O_4$ 、 $NiFe_2O_4$ 、 $MgFe_2O_4$ 、 $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ や、Mn-Zn系フェライト、Ni-Zn系フェライト、Ni-Cu系フェライト、Cu-Zn系フェライト、Mg-Zn系フェライト、Li-Zn系フェライト等を挙げることができる。これらの中でも、Mn-Zn系フェライトおよびNi-Zn系フェライトが好ましい。なお、これらの酸化物軟質磁性材料はその一種を単独で使用することもできるが、その二種以上を併用することもできる。

【0023】この高透磁率材料はボールミルやその他の粉砕装置を用いて微細粉末にし、その粒径が $1\mu m \sim 1,000\mu m$ 、特に $1\mu m \sim 500\mu m$ であるのが好ましい。このような微細な粉末を得るために、金属軟質磁性材料においては、溶融した合金を真空雰囲気下で噴霧することにより得ることができる。又、酸化物軟質磁性材料においては、ガラス結晶化法、共沈焼成法、水熱合成法、フラックス法、アルコキシド法、プラズマジェット法等により微細粉末にすることができる。

【0024】この高透磁率材料を含有する層においては、高透磁率材料の含有量は、10~100重量%、好ましくは50~100重量%、更に好ましくは60~100重量%である。高透磁率材料の含有量が前記範囲内にあると、最上層の磁化の安定化の効果が十分に得られる。又、高透磁率材料が50重量%未満であると、高透磁率層としての効果が得られなくなることがあるので好ましくない。

【0025】なお、この高透磁率材料を含有する層には、非磁性の粒子を含有していても良い。

【0026】-磁性層に使用されるバインダー-

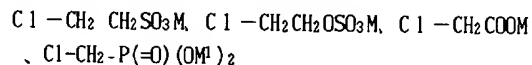
この発明に用いるバインダーとしては、例えば、ポリウレタン、ポリエステル、塩化ビニル系共重合体等の塩化ビニル系樹脂等が代表的なものであり、これらの樹脂は $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ および $-PO(OM^1)_2$ から選ばれた少なくとも一種の極性基を有する繰り返し単位を含むことが好ましい。

【0027】ただし、上記極性基において、Mは水素原

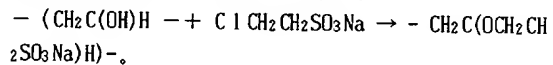
子あるいはNa、K、Li等のアルカリ金属を表わし、またM¹は水素原子、Na、K、Li等のアルカリ原子あるいはアルキル基を表わす。上記極性基は強磁性粉末の分散性を向上させる作用があり、各樹脂中の含有率は0.1~8.0モル%、好ましくは0.5~6.0モル%である。この含有率が0.1モル%未満であると、強磁性粉末の分散性が低下し、また含有率が8.0モル%を超えると、磁性塗料がゲル化し易くなる。なお、前記各樹脂の重量平均分子量は、15,000~50,000の範囲が好ましい。

【0028】結合剤の磁性層における含有率は、強磁性粉末100重量部に対して通常、10~40重量部、好ましくは15~30重量部である。結合剤は一種単独に限らず、二種以上を組み合わせて用いることができるが、この場合、ポリウレタンおよび/またはポリエステルと塩化ビニル系樹脂との比は、重量比で通常、90:10~10:90であり、好ましくは70:30~30:70の範囲である。

【0029】この発明に結合剤として用いられる極性基含有塩化ビニル系共重合体は、たとえば塩化ビニルビニルアルコール共重合体など、水酸基を有する共重合体と下記の極性基および塩素原子を有する化合物との付加反応により合成することができる。



これらの化合物から $Cl-CH_2CH_2SO_3Na$ を例にとり、上記反応を説明すると、次のようになる。



【0030】また、極性基含有塩化ビニル系共重合体は、極性基を含む繰り返し単位が導入される不飽和結合を有する反応性モノマーを所定量オートクレブ等の反応容器に仕込み、一般的な重合開始剤、たとえばBPO(ベンゾイルパーオキシド)、AIBN(アゾビスイソブチロニトリル)等のラジカル重合開始剤、レドックス重合開始剤、カチオン重合開始剤などを用いて重合反応を行なうことにより、得ることができる。

【0031】スルホン酸又はその塩を導入するための反応性モノマーの具体例としては、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸等の不飽和炭化水素スルホン酸及びこれらの塩を挙げることができる。カルボン酸もしくはその塩を導入するときは、例えば(メタ)アクリル酸やマレイン酸等を用い、リン酸もしくはその塩を導入するときは、例えば(メタ)アクリル酸-2-リン酸エステルを用いればよい。

【0032】塩化ビニル系共重合体にはエポキシ基が導入されていることが好ましい。このようにすると、重合体の熱安定性が向上するからである。エポキシ基を導入する場合、エポキシ基を有する繰り返し単位の共重合体

中における含有率は、1〜30モル%が好ましく、1〜20モル%がより好ましい。エポキシ基を導入するためのモノマーとしては、たとえばグリシジルアクリレートが好ましい。

【0033】なお、塩化ビニル系共重合体への極性基の導入技術に関しては、特開昭57-44227号、同58-108052号、同59-8127号、同60-101161号、同60-235814号、同60-238306号、同60-238371号、同62-121923号、同62-146432号、同62-146433号等の公報に記載があり、この発明においてもこれらを利用することができる。

【0034】次に、この発明に用いるポリエステルとポリウレタンの合成について述べる。一般に、ポリエステルはポリオールと多塩基酸との反応により得られる。この公知の方法を用いて、ポリオールと一部に極性基を有する多塩基酸から、極性基を有するポリエステル（ポリオール）を合成することができる。

【0035】極性基を有する多塩基酸の例としては、5-スルホイソフタル酸、2-スルホイソフタル酸、4-スルホイソフタル酸、3-スルホフタル酸、5-スルホイソフタル酸ジアルキル、2-スルホイソフタル酸ジアルキル、4-スルホイソフタル酸ジアルキル、3-スルホイソフタル酸ジアルキルおよびこれらのナトリウム塩、カリウム塩を挙げることができる。

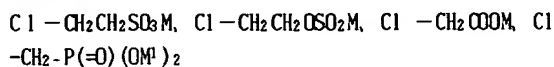
【0036】ポリオールの例としては、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、グリセリン、トリメチロールエタン、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール等を挙げることができる。なお、他の極性基を導入したポリエステルも公知の方法で合成することができる。

【0037】次に、ポリウレタンに付いて述べる。これは、ポリオールとポリイソシアネートとの反応から得られる。ポリオールとしては、一般にポリオールと多塩基酸との反応によって得られるポリエステルポリオールが使用されている。したがって、極性基を有するポリエステルポリオールを原料として用いれば、極性基を有するポリウレタンを合成することができる。

【0038】ポリイソシアネートの例としては、ジフェニルメタン-4-4'-ジイソシアネート（MDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）、トリレンジイソシアネート（TDI）、1,5-ナフタレンジイソシアネート（NDI）、トリレンジイソシアネート（TODI）、リジンイソシアネートメチルエステル（LDI）等が挙げられる。

【0039】また、極性基を有するポリウレタンの他の合成方法として、水酸基を有するポリウレタンと極性基

および塩素原子を有する下記の化合物との付加反応も有効である。



なお、ポリウレタンへの極性基導入に関する技術としては、特公昭58-41565号、特開昭57-92422号、同57-92423号、同59-8127号、同59-5423号、同59-5424号、同62-121923号等の公報に記載があり、この発明においてもこれらを利用することができる。

【0040】この発明においては、結合剤として下記の樹脂を全結合剤の20重量%以下の使用量で併用することができる。その樹脂としては、重量平均分子量が10,000〜200,000である、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、セルロース誘導体（ニトロセルロース等）、スチレン-ブタジエン共重合体、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル系樹脂、尿素ホルムアミド樹脂、各種の合成ゴム系樹脂等が挙げられる。

【0041】-その他の成分-

この発明では磁性層の品質の向上を図るため、耐久性向上剤、分散剤、研磨剤、帯電防止剤および充填剤などの添加剤をその他の成分として含有させることができる。耐久性向上剤としては、ポリイソシアネートを挙げることができ、ポリイソシアネートとしては、たとえばトリレンジイソシアネート（TDI）等と活性水素化合物との付加体などの芳香族ポリイソシアネートと、ヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）等と活性水素化合物との付加体などの脂肪族ポリイソシアネートがある。なお、前記ポリイソシアネートの重量平均分子量は、100〜3,000の範囲にあることが望ましい。

【0042】分散剤としては、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸などの炭素数12〜18の脂肪酸；これらのアルカリ金属の塩またはアルカリ土類金属の塩あるいはこれらのアミド；ポリアルキレンオキサライドアルキルリン酸エステル；レシチン；トリアルキルポリオレフィンオキシ第四アンモニウム塩；カルボキシル基およびスルホン酸基を有するアゾ系化合物などを挙げることができる。これらの分散剤は、通常、強磁性粉に対して0.5〜5重量%の範囲で用いられる。

【0043】次に、研磨剤の具体例としては、 α -アルミ、溶融アルミナ、酸化クロム、酸化チタン、 α -酸化鉄、酸化ケイ素、窒化ケイ素、炭化タングステン、炭化モリブデン、炭化ホウ素、コランダム、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素などが挙げられる。研磨剤としては、平均粒子径が0.05〜0.6

μm のものが好ましく、 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ のものがより好ましい。

【0044】帯電防止剤としては、カーボンブラック、グラファイト等の導電性粉末；第四級アミン等のカチオン界面活性剤；スルホン酸、硫酸、リン酸、リン酸エステル、カルボン酸等の酸基を含むアニオン界面活性剤；アミノスルホン酸等の両性界面活性剤；サポニン等の天然界面活性剤などを挙げるができる。上述した帯電防止剤は、通常、結合剤に対して $0.01 \sim 40$ 重量%の範囲で添加される。

【0045】—磁気記録媒体の製造—

この発明の磁気記録媒体は、磁性層の塗設を、下層が湿润状態にあるときにする所謂ウェット・オン・ウェット方式で塗設するのが好ましい。このウェット・オン・ウェット方式は、公知の重層構造型の磁気記録媒体の製造に使用される方法を適宜に採用することができる。たとえば、一般的には強磁性粉、結合剤、分散剤、潤滑剤、研磨剤、帯電防止剤等と溶媒とを混練して高濃度磁性塗料を調製し、次いでこの高濃度磁性塗料を希釈して磁性塗料を調製した後、この磁性塗料を非磁性支持体の表面に塗布する。

【0046】上記溶媒としては、たとえばアセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、シクロヘキサノン等のケトン系；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；テトラヒドロフラン等の環状エーテル類；メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素などを用いることができる。

【0047】磁性層形成成分の混練分散にあたっては、各種の混練分散機を使用することができる。この混練分散機としては、たとえば二本ロールミル、三本ロールミル、ボールミル、ペブルミル、コボルミル、トロンミル、サンドミル、サンドグラインダー、Sqegvariアトライター、高速インペラー分散機、高速ストーンミル、高速度衝撃ミル、ディスパー、高速ミキサー、ホモジナイザー、超音波分散機、オープンニーダー、連続ニーダー、加圧ニーダー等が挙げられる。上記混練分散機のうち、 $0.05 \sim 0.5 \text{ KW}$ （磁性粉 1 Kg 当たり）の消費電力負荷を提供することのできる混練分散機は、加圧ニーダー、オープンニーダー、連続ニーダー、二本ロールミル、三本ロールミルである。

【0048】非磁性支持体上に、高透磁率材料を含有する層および磁性層を塗布するには、具体的には、図1に示すように、まず供給ロール32から繰出したフィルム状支持体1に、エクストルージョン方式の押し出しコーター10、11により、磁性層2、4の各塗料をウェット・オン・ウェット方式で重層塗布した後、配向用磁石または垂直配向用磁石33に通過し、乾燥器34に導入

し、ここで上下に配したノズルから熱風を吹き付けて乾燥する。次に、乾燥した各塗布層付きの支持体1をカレンダーロール38の組合せからなるスーパーカレンダー装置37に導き、ここでカレンダー処理した後に、巻き取りロール39に巻き取る。このようにして得られた磁性フィルムを所望幅のテープ状に裁断してたとえば 8 m ビデオカメラ用磁気記録テープを製造することができる。

【0049】上記の方法において、各塗料は、図示しないインラインミキサーを通して押し出しコーター10、11へと供給してもよい。なお、図中、矢印Dは非磁性ベースフィルムの搬送方向を示す。押し出しコーター10、11には夫々、液溜まり部13、14が設けられ、各コーターからの塗料をウェット・オン・ウェット方式で重ねる。即ち、下層磁性層用塗料の塗布直後（未乾燥状態のとき）に上層磁性層塗料を重層塗布する。前記コーターヘッドは、図2に示した（ウ）のヘッドが本願発明においては好ましい。

【0050】上記塗料に配合される溶媒あるいはこの塗料の塗布時の希釈溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、エチレングリコールセノアセテート等のエステル類；グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素等のもので使用できる。これらの各種の溶媒は単独で使用することもできるし、またそれらの二種以上を併用することもできる。前記配向磁石あるいは垂直配向用磁石における磁場は、 $20 \sim 5,000$ Gauss程度であり、乾燥器による乾燥温度は約 $30 \sim 120^\circ\text{C}$ であり、乾燥時間は約 $0.1 \sim 10$ 分間程度である。

【0051】なお、ウェット・オン・ウェット方式では、リバースロールと押し出しコーターとの組み合わせ、グラビアロールと押し出しコーターとの組み合わせなども使用することができる。さらにはエアドクターコーター、ブレードコーター、エアナイフコーター、スクイズコーター、含浸コーター、トランスファロールコーター、キスコーター、キャストコーター、スプレイコーター等を組み合わせることもできる。

【0052】このウェット・オン・ウェット方式における重層塗布においては、最上層の下側に位置する層が湿润状態になったままで上層の磁性層を塗布するので、下層の表面（即ち、最上層との境界面）が滑らかになるとともに最上層の表面性が良好になり、かつ、上下層間の接着性も向上する。この結果、特に高密度記録のために高